WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5: (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 93/04017** A1 (43) Internationales C05G 3/00 Veröffentlichungsdatum: 4. März 1993 (04.03.93)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/DE92/00697

(22) Internationales Anmeldedatum: 18. August 1992 (18.08.92)

(30) Prioritätsdaten:

P 41 27 459.8

20. August 1991 (20.08.91)

DE

(81) Bestimmungsstaaten: AU, CA, CS, FI, HU, JP, NO, PL, RU, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, SE).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): AGLU-KON SPEZIALDÜNGER GMBH [DE/DE]; Postfach 190 343, Heerdter Landstrasse 199, D-4000 Düsseldorf 11 (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BÜRGER, Horst [DE/DE]; In der Schindskaule 9, D-5000 Köln 90 (DE). JASCHKOWITZ, Michael [DE/DE]; Buchenstr. 20a, D-4154 Tönisvorst 1 (DE). KLOTH, Bernhard [DE/DE]; Schirmerstr. 29, D-5000 Köln 30 (DE). KOHL, Wilhelm [DE/DE]; Neusserstr. 74, D-4047 Dormagen 11 (DE). WEGENER, Holger [DE/DE]; Matthiasstr. 16, D-4040 Neuss 1 (DE). WEHR, Peter [DE/DE]; Eupenerstr. 20, D-4000 Düsseldorf 11 (DE).

se 170-178, D-1000 Berlin 65 (DE).

(74) Anwalt: SCHERING AKTIENGESELLSCHAFT; Gewerblicher Rechtsschutz, Postfach 65 03 11, Müllerstras-

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: PROCESS FOR THE MANUFACTURE OF MEMBRANE-COVERED FERTILIZER GRANULES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON MEMBRANUMHÜLLTEN DÜNGEMITTELGRANULA-

(57) Abstract

Described is a process for the manufacture of membrane-covered fertilizer granules by coating the granules with films of a mixture of a polyisocyanate and a polyol, the coating compound being applied in proportions such that each film has a thickness of 10 to 30 µm, preferably 15 to 20 µm. The granular fertilizer manufactured in this way has the advantage that it initially emphasizes nitrogen release and subsequently potassium release.

(57) Zusammenfassung

Es wird ein Verfahren zur Herstellung von membranumhüllten Düngemittelgranulaten durch schichtweises Aufbringen eines Gemisches von Polyisocyanat und Polyol beschrieben, bei dem die Beschichtungsmasse in Anteilen so appliziert wird, daß die Schichten jeweils eine Schichtdicke von 10-30 μm, vorzugsweise von 15-20 μm haben. Die so hergestellten Düngemittelgranulate haben den Vorteil einer anfänglichen Stickstoffbetonung und einer späteren Kaliumbetonung.

${\it LEDIGLICH~ZUR~INFORMATION}$

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MR	Mauritanien
ΑU	Australien	FR	Frankreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GA	Gabon	NL	Niederlande
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NO	Norwegen
BF	Burkina Faso .	GN	Guinca	NZ	Neusceland
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	PL	Polen
BJ	Benîn	HU	Ungarn	PT	Portugal
BR	Brasilien	IE	Irland	RO	Rumänien
CA	Kanada	IT	Italien	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	J₽	Japan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SK	Slowakischen Republik
CI	Côte d'Ivoire	Li	Liechtenstein	SN	Senegal
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	SU	Soviet Union
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TD	Tschad
CZ	Tschechischen Republik	MC	Monaco	TG	Togo
DE	Deutschland	MG	Madagaskar	UA	Ukraine
DK	Dänemark	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
ES	Spanico	MN	Mongolei	_	<u>-</u>

Verfahren zur Herstellung von membranumhüllten Düngemittelgranulaten

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von membranumhüllten Düngemittelgranulaten zur bedarfsgerechten Pflanzenernährung.

Eine moderne, umweltgerechte und bedarfsbezogene Pflanzenernährung stützt sich heute in steigendem Maße auf Langzeitdunger, die durch chemische Modifikation der Nährstoffe oder durch Umhüllung löslicher Dungemittelgranulate gekennzeichnet sind.

Umhüllte Langzeitdünger werden in zahlreichen Patenten beschrieben. So werden unter anderem als Umhüllungsstoffe Harnstofformaldehydharze. PE. PP. Alkydharze. Epoxidharze und in neuerer Zeit Polyurethanharze herangezogen (z.B. DE 3 544 451, US 3 264 088. GB 1 011 463, EP 0 276 179, DE 2 834 513, US 3 223 518. NL PS 129 279). Hit den genannten Systemen ist es mehr oder weniger gelungen, die Nährstofffreisetzungen zeitlich zu modifizieren. so daß Freisetzungszeiträume für kürzere oder längere Kulturzeiten realisiert werden können.

Nachteilig bei den bekannten Verfahren ist, daß Parameter für die bedarfsgerechte Pflanzenernährung, wie z. B. Homogenität der Einzelkornbeschichtung, physikalische Belastbarkeit, Frostunempfindlichkeit, bisher nicht oder nur unvollkommen gelöst werden konnten. Vor allem ist es bisher nicht gelungen, aus speziellen Salzmischungen heraus die Einzelnährstofffreisetzung so zu steuern, daß z.B. Kalium gegenüber Stickstoff stärker verzögert freigesetzt wird.

Aufgabe der Erfindung ist es, die bekannten Nachteile zu überwinden. Es wurde nun ein wirtschaftlicher, industrieller Produktionsprozeß gefunden, der es ermöglicht, bei hinreichend hoher Homogenität der Einzelkornbeschichtung ein physikalisch belastbares, frostbeständiges Granulat zu erzeugen, aus dem die Nährstofffreisetzung gezielt verzögert im Sinn der Fick'schen Diffusionsgesetze verläuft.

Eine wesentliche Voraussetzung zur Erzielung hoher mechanischer Belastbarkeit ist die Auswahl eines hoch belastbaren Hüllmaterials, welches wenn es auf dem Düngergranulat appliziert ist, seine mechanischen Eigenschaften voll zur Geltung bringt.



Als geeignet für die erfindungsgemäße Umhüllung hat sich ein lösungsmittelfreies, bei Raumtemperatur verarbeitbares Zweikomponenten-Polyurethanharzsystem, welches über Aminkatalyse in sehr kurzen Zeiten aushärtbar ist (vergleiche DE 3544 451), erwiesen.

Der erfindungsgemäße Beschichtungsprozeß wird in einer Trommel durchgeführt, die mit speziellen Einbauten versehen ist. Zum einen stellen besonders geformte Mischschaufeln die Homogenität der Mischung sicher, zum anderen führen Luftkanäle in das Granulatbett, um dieses intensiv belüften zu können. Die Reaktion erfolgt im geschlossenen System.

Die Granulate für diesen Beschichtungsprozeß müssen weitgehend rund, staubarm, abriebfest, bruchfest und die darin enthaltenen Nährstoffe weitgehend wasserlöslich sein. Ein enges Kornspektrum der Granulate ist zweckmäßig, wobei der Faktor 3 zwischen den kleinsten und den größten Granulatkörnern ausreichend ist.

In der DE 35 44 451 wird ein Beschichtungsverfahren beschrieben, bei dem bei einer geplanten Granulatbeschichtung von 15 Gew.-7 Hülle, bezogen auf das Endprodukt, die Hüllmasse aus Polyisocyanat und Polyol 3 mal in 5 7 Portionen bei gleichzeitiger permanenter Katalysatorbegasung mit bei 20 °C anmingesättigtem Stickstoffgas aufgebracht wird. Das Ergebnis einer derartigen Beschichtung führt zu einer Anfangsfreisetzung von bis zu 18 7 nach 24 Stunden (Beispiel 1).

Die Freisetzung von Elektrolyten aus kunststoff-umhüllten Düngemitteln in einer wässerigen Lösung wird durch Hessung der Leitfähigkeit bestimmt.

Hierzu werden 10,0 g der zu prüfenden Probe in 800 ml Wasser mit einer Leitfähigkeit kleiner als 0,5 μ S/cm gegeben. Bei 25 $^{\rm O}$ C wird das Wasser t Tage mit konstanter Drehzahl von 300 U/min gerührt. Die Veränderung des Salzgehaltes der Lösung nach Ablauf von t Tagen wird konduktometrisch bestimmt.

Zum Erstellen einer Eichkurve wird die Leitfähigkeit in Lösungen mit 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0 und 10,0 g gelöster Probe in 800 ml Wasser Leitfähigkeit in mS/cm gemessen. Die Abgaberate R wird dann anhand der Eichkurve bestimmt, wobei sich die mittlere Abgaberate pro Tag R_m bestimmt durch $R_{t2}^ R_{t1}^-/t2$ – t1 mit R_{t1}^- Abagaberate nach t1 Tagen und R_{t2}^- Abgaberate nach t2 Tagen.

Die Grundfließcharakteristik läßt zwar eine Verzögerung der Nährstofffreisetzung erkennen, gibt aber nicht alle Hinweise für das Vorliegen einer echten Hembran. Als Indizien für eine membrangesteuerte Diffusion (Membranfunktion) sind anzusehen:

- a) eine meßbare Hembranaktivierungszeit und
- b) die Anwendbarkeit des Fick'schen Diffusionsgesetzes gemäß folgender Differentialgleichung:

L

$$\frac{dmi}{dt} = - K \times \frac{1}{n(T)} \times \frac{\Delta ci(T)}{f(ri)} \times \frac{F}{D} \times T$$

- molare Konzentration des Stoffes i
- t Zeit
- Konstante: R 6 T N
- R: Gaskonstante
- N: Loschmidt-Zahl
- N(T) Viskosität Membran/Lösung (Stoffeigenschaft der Hülle bei guter (Ausführung)
- △ (i(T) Konzentrationsgefälle des Stoffes i (Stoffeigenschaft der Kernzusammensetzung)
- f(rj)
 Geschwindigkeitsfaktor des Teilchens i mit dem Radius r
 (Stoffeigenschaft der Kernzusammensetzung)
 - Hembranfläche (Korngrößenverteilung und Oberflächenstruktur der Granulate)
 - Hembranstärke (aufgebrachte effektive Lackdicke)
 - Temperatur in ^o Kelvin

Dabei ist die Freisetzung der Nährstoffe in der Zeiteinheit nicht nur von der Gesamtmembranfläche, der Hembranstärke und der Temperatur abhängig, sondern im wesentlichen auch vom Konzentrationsunterschied der einzelnen gelösten Stoffe innerhalb der umhüllten Granulate zu der die Granulate umgebenden Lösung.

Überraschend wurde nun gefunden, daß man bei einer besonderen Prozeßführung Granulate erzeugen kann, die in ihrer Freisetzungscharakteristik alle typischen Herkmale einer membranregulierten Diffusion zeigen. So wurden mit dem erfindungsgemäßen Verfahren umhüllte Granulate erhalten, die eine meßbare, charakteristische Membranaktivierungszeit aufweisen. Die daran anschließende Nährstofffreisetzung belegt ebenfalls die aktive Trennung der Wirkstoffreserve von der umgebenden Lösung.

Zur Erzeugung dieser vollständigen Membran als Diffusionsregulativ wird das aufzutragende Hüllmaterial bestehend aus Polyisocyanat und Polyol so aufgeteilt, daß Schichtdicken von 10 bis 30 µm, vorzugsweise 15 bis 25 µm, nicht überschritten werden. Das bedeutet bei einem Granulat im Kornspektrum von 2 bis 4 mm und einem Hedianwert von 3,0 mm eine aufzubringende Teilmenge von ca. 1 bis 3 1, vornehmlich kleiner gleich 2 1 Masse, bezogen auf die Masse der zu beschichtenden Granulate.

Dieser Hüllmassenanteil wird nach einer definierten Verteil- und Verlaufszeit mittels eines hochkonzentrierten Aminnebels als Katalysator spontan zur Reaktion gebracht. Der hoch konzentrierte Aminnebel wird direkt aus unverdünntem Amin airless mit einem Druck von 2 bis 10 bar, vorzugsweise 3 bis 5 bar, bei einem Volumenstrom von 10 bis 30 ml/s erzeugt.

Der hochkonzentrierte Aminnebel ermöglicht es, im Gegensatz zu einer Begasung mit nur einem verdünnten Amin-Luft-Gemisch, gleichzeitig an allen Reaktionsstellen auf die gesamte aufgebrachte Hüllmasse ein so hohes Katalysatorpotential aufzubringen, daß eine gleichzeitige, spontane Aushärtung auf jedem Einzelkorn stattfindet. Dabei wird die äußerst empfindliche Gelphase, die den Übergang darstellt zwischen frei fließender Harzmischung und klebfreier Lackoberfläche, extrem schnell ohne Zerstörung der gerade auszubildenden Lackhülle durchlaufen.

Nach Erreichen der Klebfreiheit wird das Amin durch Be- und Entlüftung vor dem nächsten Hüllmassenauftrag so weit entfernt. daß eine vorzeitige Einleitung der Reaktion vor der nächsten Verteil- und Verlaufsphase unterbunden wird. Diese erfindunsgsgemäße Trennung der einzelnen Reaktionsphasen ist wesentlich für den dichten Einzelkornmembranaufbau. Ein intermediäres Aneinanderkleben einzelner Körner würde beim Trennen der Körner zu Rißbildung und somit Verletzung der bisher ausgebildeten Oberfläche führen und die Beschichtungsqualität erheblich herabsetzen.

Die Temperatur im Reaktionsbett beeinflußt sowohl Lackverteilung und -verlauf als auch die Reaktionszeit. Es wurde gefunden, daß in einem Temperaturbereich von 25 bis 50 °C, vorzugsweise im Bereich von 30 bis 40 °C Verlauf und Verteilung durch Viskositätserniedrigung ausreichend beschleunigt sind, ohne daß im gleichem Maße die Reaktionszeit verkürzt wird. Die Katalysatormenge wird unter Beibehaltung des Katalysatorpotentials der erhöhten Temperatur angepaßt, d.h. reduziert. Die Temperaturführung erfolgt durch Variation der Zulufttemperatur abhängig von der freiwerdenden Prozeßwärme.

Die Belüftung nach Eintrag des Aminnebels und entsprechender Reaktionszeit erfolgt vorzugsweise durch Einbringen von Luft direkt in das Innere des Granulatbettes. Durch den dadurch ermöglichten schnellen Gasaustausch wird das Granulatbett von Amin befreit und so für den folgenden Hüllmassenauftrag in optimaler Zeit vorbereitet.

Zur Ausbildung der angestrebten Membranstärke wird der beschriebene Beschichtungsvorgang mehrfach wiederholt. Dabei hat es sich gezeigt, daß bei einer Granulattemperatur von 30 °C zu Beginn des ersten Beschichtungsablaufs, z. B. durch Aufheizen mit Luft mit einer Zulufttemperatur von ca. 80 °C, nach dem dritten Beschichtungsauftrag die Temperatur durch Kühlung mit Zuluft von Raumtemperatur in dem optimalen Temperaturbereich von 30 bis 40 °C gehalten werden kann. Parallel dazu wird die Aminmenge gestaffelt herabgesetzt. So wird z.B. mit Dimethylisopropylamin zum ersten Beschichtungsvorgang 2 - 5 % Masse, bezogen auf applizierte Hüllmasse, aufgebracht. Diese kann dann bei den weiteren Beschichtungsschritten bis auf 0.5 % Masse verringert werden.

Ein reproduzierbarer Produktionsvorgang wird sinnvollerweise durch Prozeßkontrolle und -steuerung über eine SPS (speicherprogrammierbare Steuerung) sichergestellt.

Beispiel 1

Herstellung membranumhüllter Düngergranulate mit einer Nährstofffreisetzungszeit von 8 Monaten.

450 kg eines Rundgranulates NPK 16-10-20 werden in einer verschließbaren Trommel vorgelegt und durch Durchströmen von auf 80 °C vorgeheizter Luft auf eine Granulattemperatur von 30 °C aufgewärmt. Bei rotierender Trommel wird im ersten Schritt 8,8 kg einer Polyol-Polyisocyanatmischung auf das Granulat aufgetropft und ingesamt 2 min. gemischt.

Anschließend wird ohne weitere Luftzufuhr bei geschlosssener Trommel Dimethylisopropylamin airless über zwei Breitstrahldrüsen, Durchmesser 0,4 mm, mit einem Druck von etwa 4 bar und einem Volumenstrom von 18,7 ml/s appliziert. Nach 1 min. Wirkzeit wird durch Zuschalten von Zuluft und Abluft gezielt innerhalb von weiteren 4 min. die Aminkonzentration im Granulatbett unter 250 ppm gesenkt.

Die Schrittfolge Harzapplikation, Mischzeit, Aminapplikation, Wirkzeit und Belüftung wird sechsmal durchlaufen, wie aus der nachfolgenden Tabelle zu ersehen ist.

Schritt	Har	z	Kat.		Zuluft- Tem	Granulat- peratur (C)
1.	8,8	kg	0,24	kg	80	30
2. 3.	8,8	kg kg	0,20	kg kg	80 80	33 35
1. 2. 3. 4. 5.	8,8	kg	0,16 0,14	kg	80 20	38 38
6 .	8,8	kg	0,14	kg	20	36
total	52,8	kg	1,06	kg		

Der Beschichtungsprozess mit den Parametern Zuluft- und Granulattemperatur sowie Katalysator-Konzentration ist nochmals in Darstellung Fig. 1 graphisch dargestellt. Die so hergestellte Harzmembran erfüllt die Bedingungen der zuvor angegebenen Diffusionsgleichung nach Fick.

So ist vor allem eine meßbare Hembranaktivierung zu beobachten, die sich besonders bei niedrigen Temperaturen durch eine deutliche Verzögerung des Beginns der Nährstoffabgabe bemerkbar macht, wie aus der Darstellung Fig. 2 zu ersehen ist. In dieser Darstellung wird die nach dem Fick'schen Diffusionsgesetz zu erwartende Temperaturabhängigkeit der kumulativen Nährstofffreisetzung aus dem nach Beispie 1 hergestellten Granulat gezeigt.

Die Abhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit von der granulatumgebenden Hüllstarke zeigt die Darstellung Fig. 3. Die in dieser Darstellung gemessenen Granulate wurden wie im Beispiel 1 mit unterschiedlichen Harzmengen hergestellt.

Die Darstellung Fig. 4 zeigt das charakteristische Auflösungsverhalten eines NPK 16-10-20-Düngers anhand der Einzelnährstofflöslichkeiten in einem geschlossenen System unter Simulation von Wassereintritt und Nährstofffabgabe, wie sie im ideal umhüllten Düngerkern zu erwarten wäre.

Die Darstellung Fig, 5 zeigt die realen Verhältnisse der Nährstofffreisetzung des nach Beispiel 1 erfindungsgemäß hergestellten Düngergranulates.

Die Veränderung des NPK-Verhältnisses im Zeitverlauf der Nährstoffabgabe des gemäß Beispiel 1 umhüllten Düngergranulats (Fig. 5) entspricht der theoretischen Erwartung (Fig. 4). Dieser analytische Befund zeigt, daß die im Innenraum des umhüllten Einzelkorns vorliegende gesättigte Lösung nach dem Membrandurchtritt in die Außenlösung zu gleichen Nährstoffverhältnissen führt.

Die Darstellung Fig. 6 zeigt im Vergleich von Einzelkornmessungen des erfindungsgemäßen Granulats A gegenüber einem Vergleichsprodukt B (Osmocote^R. Fa. Sierra, Heerlen NL) die hohe Homogenität des Produkts aus dem erfindungsgemäßen Herstellungsprozeß (analog Beispiel 1 mit 4 Beschichtungsschritten).

In der Anwendung von umhüllten Langzeitdüngern, die zur Bevorratung von Substraten eingesetzt werden sollen, sind unter Praxisverhältnissen mechanische Einmischung. Lagerfähigkeit bereits bevorrateter Substrate generell, aber auch nicht vorhersehbare Frosteinwirkungen, wichtige kritische Faktoren.

In der Darstellung Fig. 7 ist dargelegt, wie sich das erfindungsgemäß hergestellte Granulat im Vergleich zu anderen umhüllten Produkten (Osmocote^R, Fa. Sierra, Heerlen NL) während der Lagerung mit und ohne zeitweilige Frosteinwirkung verhält. Während das Vergleichsprodukt nach Frosteinwirkung seine Eigenschaft der verzögerten Nährstofffreisetzung vollständig verloren hat, ist diese Eigenschaft beim erfindungsgemäß hergestellten Granulat nur geringfügig beeinträchtigt.

In der Darstellung Fig. 8 ist dargelegt, wie sich das erfindungsgmäß hergestellte Granulat im Vergleich zu anderen umhüllten Produkten (Vergleichsprodukt wie oben) bezüglich ihrer mechanischen Belastbarkeit bei der Substratherstellung verhält. So wird das Nährstofffreisetzungsverhalten von erfindungsgemäß erzeugten Granulaten auch bei starkem, d.h. mehrmaligem, maschinellem Mischen nur geringfügig erhöht, wogegen das Vergleichsprodukt eine nicht akzeptable direkte Salzfreisetzung aus zerstörten Granulaten zeigt.

<u>Ansprüche</u>

- Verfahren zur Herstellung von membranumhüllten Düngemittelgranulaten durch schichtweises Aufbringen eines Gemisches von Polyisocyanat und Polyol, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungmasse in Anteilen so appliziert wird, daß die Schichten jeweils eine Schichtdicke von 10 - 30 µm, vorzugsweise von 15 -20 µm haben.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die anteilig aufgebrachten Hüllmengen jeweils separat mit flüssig vernebeltem Amin einzeln ausgehärtet werden
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß nach jeder Schichtaushärtung die Aminkonzentration auf einen nicht katalytisch wirksamen Pegel abgesenkt wird, bevor die nächste Schicht aufgetragen wird.
- 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Umhüllung in einem Temperaturbereich von 25 bis 50 $^{\rm O}$ C, vorzugsweise 30 bis 40 $^{\rm O}$ C durchgeführt wird.
- 5. Anwendung von nach Ansprüchen 1 bis 4 hergestellten Düngemittelgranulaten zur spezifischen Pflanzenernährung aus einem einheitlichen Düngergranulat mit anfänglicher Stickstoffbetonung und späterer Kaliumbetonung aus der verfügbaren Nährstoffrelation.
- Anwendung von nach Ansprüchen 1 bis 4 hergestellten Düngemittelgranulaten in Kombination mit anderen oder gleichartigen Düngern als Mischprodukte.

Fig. 1

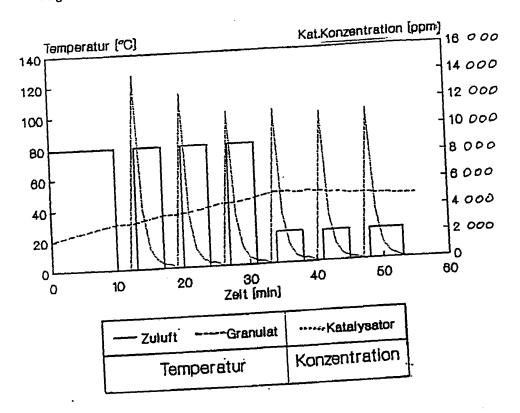
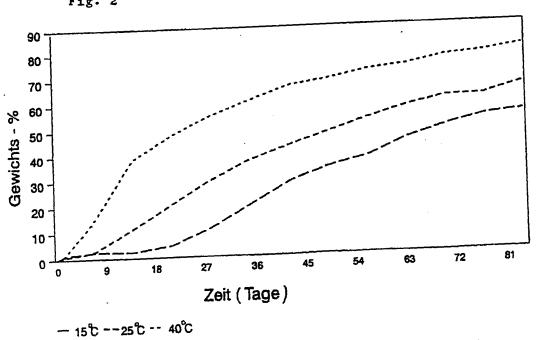
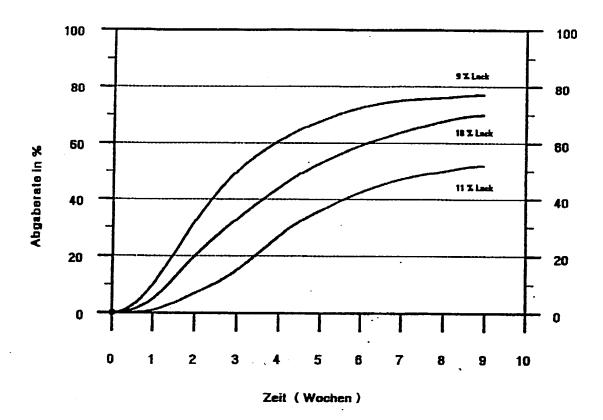


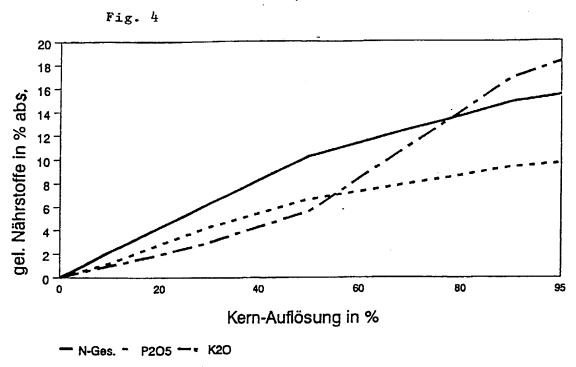
Fig. 2

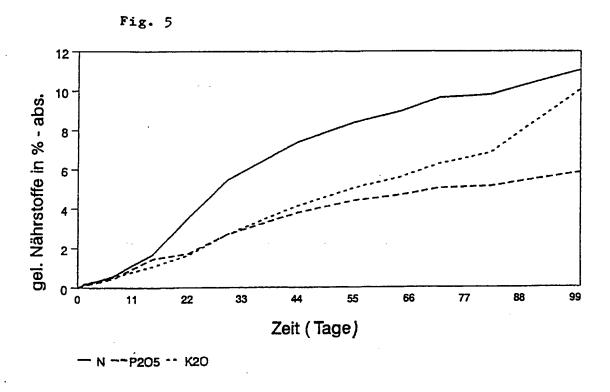


Ersatzblett

Fig. 3

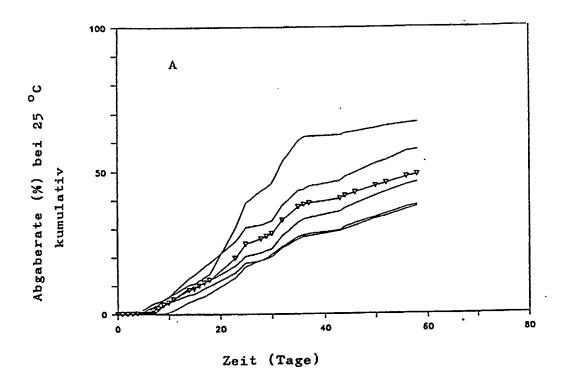


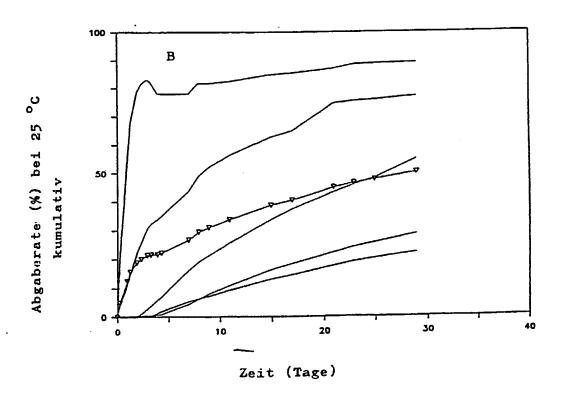




ERSATZBLATT

Fig. 6 4/6





ERSATZBLATT

Fig. 7

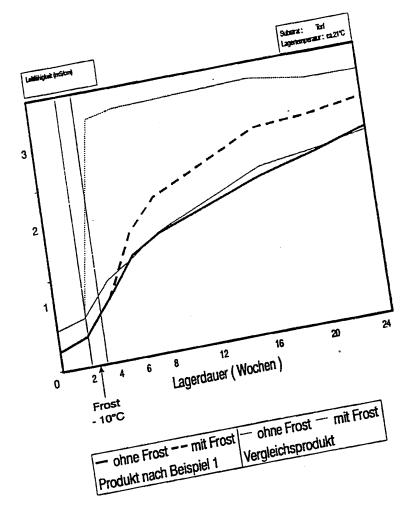
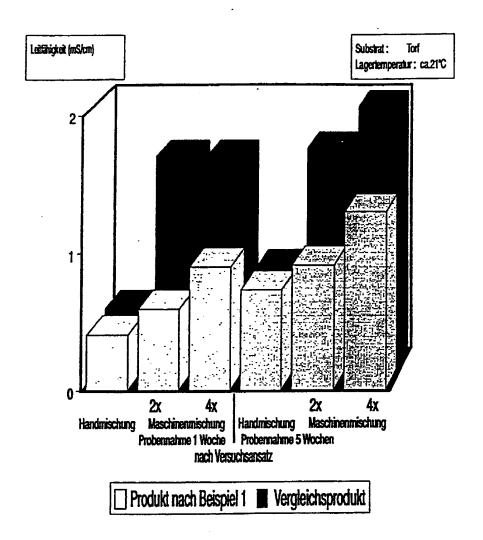


Fig. 8



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/DE 92/00697

A. CLA	SSIFICATION OF SUBJECT MATTER					
Int.	. ca. ⁵					
According t	o International Patent Classification (IPC) or to both	national classification and IPC				
B. FIEL	DS SEARCHED					
Minimum do	ocumentation searched (classification system followed by	y classification symbols)				
Int.	c1. c05G					
Documentati	ion searched other than minimum documentation to the e	extent that such documents are included in th	e fields searched			
Electronic da	ata base consulted during the international search (name	of data base and, where practicable, search to	erms used)			
C. DOCU	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT					
Category*	Citation of document, with indication, where a	ppropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.			
X	DE,A,3 544 451 (KÖGLER, HUBEI 15 January 1987	(T)	1,4,6			
	see claims 1,2					
	see page 2, line 56 - page 4,	line 48				
	see example 1					
A	US,A,4 711 659 (MOORE, WILLIAM	4 P.)	1,2,5,6			
	8 December 1987 see claims 1,2,7					
	see column 3, line 8 - line 50)				
A	us, a, 3 264 089 (Hansen, Louis	1.)	1,2,5,6			
	2 August 1966					
	cited in the application see claims 1,2,4,5					
	see example 1					
Furthe	r documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.				
"A" docume	categories of cited documents: nt defining the general state of the art which is not considered	"T" later document published after the inter date and not in conflict with the applic the principle or theory underlying the	ation but cited to understand			
	E" earlier document but published on or after the international filing date "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be					
cited to	cited to establish the publication date of another citation or other					
"O" docume	special reason (as specified) "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is					
means "P" docume	means combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art					
	rity date claimed	"&" document member of the same patent	family			
Date of the a	ctual completion of the international search	Date of mailing of the international sear	ch report			
2 Oct	cober 1992 (02.10.92)	29 October 1992 (29.10	0.92)			
Name and m	ailing address of the ISA/	Authorized officer				
EURC	PEAN PATENT OFFICE					
Facsimile No	0.	Telephone No.	-			

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. DE 9200697 63517

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 02/10/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date	
DE-A-3544451	15-01-87	EP-A- JP-A- US-A-	0230601 62144784 4772490	27	5-08-87 7-06-87 9-09-88	
US-A-4711659	08-12-87	AU-B- AU-A- DE-A- EP-A, B EP-A- JP-T- US-A- WO-A-	594605 7850287 3774695 0282513 0399567 1500661 4804403 8801132	08 02 21 28 09 14	3-03-90 3-03-88 3-01-92 3-09-88 3-11-90 3-03-89 3-02-89 3-02-88	
US-A-3264089		None				

Internationales Aktenzeicher

PCT/DE 92/00697

I. KLASSIFIKATION DES ANN	MELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehre	ren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben)	
Nach der Internationalen Patent	klassifikation (IPC) oder nach der national		
Int.K1. 5 C05G3/00	-		İ
II. RECHERCHIERTE SACHGE	Mary and a second		
IL RECHERCHIERTE SACHGE		Mindestpriifstoff 7	
Kiassifikationssytem	i kudulata	Klassifikationssymbole	
Int.K1. 5	C05G		
		gehörende Veröffentlichungen, soweit diese	
	unter die recherchier	ten Sachgebiete fallen ⁸	
III. EINSCHLAGIGE VEROFFE	NTLICHUNGEN 9		
Art.º Kennzeichbung der	Veröffentlichung it, soweit erforderlich un	ster Angabe der mallgeblichen Teile 12	Betr. Anspruch Nr. 13
V DE 4.0.			
X DE,A,3 5 15. Janu	544 451 (KÖGLER, HUBER7 Jan 1987)	1,4,6
	sprüche 1,2		
siehe Se	eite 2, Zeile 56 - Seit	e 4, Zeile	
48 siehe Bo	eispiel 1		
3 Telle De			
N US,A,4 7	11 659 (MOORE, WILLIAM	P.)	1,2,5,6
	ber 1987 sprüche 1,2,7		
siehe Sp	alte 3, Zeile 8 - Zeil	e 50	
05,A,3 2 2. Augus	64 089 (HANSEN, LOUIS	I.)	1,2,5,6
	nmeldung erwähnt		
siehe An	sprüche 1,2,4,5		
siehe Be	ispiel 1		
^o Besondere Kategorien von ange	egebenen Veröffentlichungen 10 :		
"A" Veröffentlichung, die den a		"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem in	ternationalen An-
"E" älteres Dokument, das jedo	ch erst am oder nach dem interna-	meldedatum oder dem Prioritätsdatum ver ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert Verständnis des der Erfindung zugrundelte	offentlicht worden , sondern nur zum
tionsien Anmeidetatum ver "L" Veröffentlichung, die geeigt	et ist, einen Prioritätsanspruch	near set tet enflenomenafament t Debije #1	gegeben 121
fentlichungsdatum einer and	ssen, oder durch die das Veröf- ieren im Recherchenbericht se-	"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutum te Erfindung kann nicht als neu oder auf e keit beruhene betrachtet werden	g; die beanspruch- rfinderischer Tätig-
anteren gesonderen Grund :	riegt werden soll oder die aus einem angegeben ist (wie ausgeführt)	"Y" Veröffentlichung von besonderer Redeutung	g; die beznspruch-
"O" Veröffentlichung, die sich z eine Benutzung, eine Ausst	uif eine mündliche Offenbarung, eilung oder andere Maßnahmen	te Erfindung kann nicht als auf erfinderisc ruhend betrachtet werden, wenn die Veröff einer oder menreren anderen Veröffentlich	entlichung mit
bezieht "P" Veröffentlichung, die vor de	m internationalen Anmeldeda-	gotie in Verbindung gebracht wird und dies einen Fachmann naheliegend ist	se Verbindung für
tum, aber nach dem beansp licht worden ist	ruchten Prioritätsdatum veröffent-	"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben P	atentfamilie ist
V. BESCHEINIGUNG			
atum des Abschlusses der internati	onalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherch	an harishes
. 02.OKTOBE		l e	enha Kriitz
. 02.001000	-N 4346	2 9. 10. 92	
nternationale Recherchenbehörde		Unterschrift des bevollmächtigten Bedienste	ten go
EUROPAIS	CHES PATENTAMT	RODRIGUEZ FONTAO M.	Sapora

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

DE 9200697 SA 63517

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben üher die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am Diese Angaben dienen mur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

02/10/92

7

Im Recherchenbericht Datum der angeführtes Patentdokument Veröffentlich		M	Datum der Veröffentlichung		
DE-A-3544451	15-01-87	EP-A- JP-A- US-A-	0230601 62144784 4772490	05-08-87 27-06-87 20-09-88	
US-A-4711659	08-12-87	AU-B- AU-A- DE-A- EP-A, B EP-A- JP-T- US-A- WO-A-	594605 7850287 3774695 0282513 0399567 1500661 4804403 8801132	08-03-90 08-03-88 02-01-92 21-09-88 28-11-90 09-03-89 14-02-89 25-02-88	
 US- A -3264089		Keine			